

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-158043

(43)Date of publication of application : 30.05.2003

(51)Int.Cl.

H01G 9/028

C08G 61/12

C08G 73/00

(21)Application number : 2001-346853

(71)Applicant : TAYCA CORP

(22)Date of filing : 13.11.2001

(72)Inventor : TOZAWA MASAOKI  
SUGIHARA RYOSUKE  
TSUZUKI TAKAO

(30)Priority

Priority number : 2001272842

Priority date : 10.09.2001

Priority country : JP

(54) CONDUCTIVE POLYMER AND SOLID ELECTROLYTIC CAPACITOR USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a conductive polymer with excellent conductivity and heat resistance, and to provide a solid electrolytic capacitor highly reliable under high-temperature and high-humidity conditions by using this conductive polymer as a solid electrolyte.

SOLUTION: There is provided a conductive polymer by adding as a dopant at least one or more sulfonic acids selected from tetrahydronaphthalenesulfonic acid containing one or more sulfone groups or alkyltetrahydronaphthalenesulfonic acid containing one or more alkyl groups having 1-18 carbon atoms and one or more sulfone groups. As a monomer for synthesizing the conductive polymer, at least one or more selected from pyrrole, thiophene, and aniline and derivatives thereof are preferable. A solid electrolytic capacitor is provided by using this conductive polymer as a solid electrolyte.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-158043

(P2003-158043A)

(43) 公開日 平成15年5月30日 (2003.5.30)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テーマコード(参考)

H 0 1 G 9/028

C 0 8 G 61/12

4 J 0 3 2

C 0 8 G 61/12

73/00

4 J 0 4 3

73/00

H 0 1 G 9/02

3 3 1 E

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2001-346853 (P2001-346853)

(22) 出願日 平成13年11月13日 (2001.11.13)

(31) 優先権主張番号 特願2001-272842 (P2001-272842)

(32) 優先日 平成13年9月10日 (2001.9.10)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000215800

テイカ株式会社

大阪府大阪市大正区船町1丁目3番47号

(72) 発明者 戸澤 正明

大阪市大正区船町1丁目3番47号 テイカ

株式会社内

(72) 発明者 杉原 良介

大阪市大正区船町1丁目3番47号 テイカ

株式会社内

(74) 代理人 100078064

弁理士 三輪 鐵雄

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 導電性高分子およびそれを用いた固体電解コンデンサ

(57) 【要約】

【課題】 導電性が優れ、しかも耐熱性が優れた導電性高分子を提供し、かつ、その導電性高分子を固体電解質として用いて高温・高湿条件下における信頼性の高い固体電解コンデンサを提供する。

【解決手段】 一つ以上のスルホン基を含有するテトラヒドロナフタレンスルホン酸、または炭素数が1~18のアルキル基を一つ以上含有し、かつ一つ以上のスルホン基を含有するアルキルテトラヒドロナフタレンスルホン酸から選ばれる、少なくとも一つ以上のスルホン酸をドーパントとして含有させて導電性高分子を構成する。上記導電性高分子の合成用モノマーとしては、ピロール、チオフェン、アニリンおよびそれらの誘導体から選ばれる少なくとも一つ以上が好ましい。そして、上記導電性高分子を固体電解質として用いて固体電解コンデンサを構成する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 一つ以上のスルホン基を含有するテトラヒドロナフタレンスルホン酸、または炭素数が 1～18 のアルキル基を一つ以上含有し、かつ一つ以上のスルホン基を含有するアルキルテトラヒドロナフタレンスルホン酸から選ばれる、少なくとも一つ以上のスルホン酸をドーパントとして含む導電性高分子。

【請求項 2】 導電性高分子合成用のモノマーが、ピロール、チオフェン、アニリンおよびそれらの誘導体から選ばれる少なくとも一つ以上である請求項 1 記載の導電性高分子。

【請求項 3】 請求項 1 または 2 記載の導電性高分子を固体電解質として用いたことを特徴とする固体電解コンデンサ。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、導電性高分子およびその導電性高分子を固体電解質として用いた固体電解コンデンサに関する。

## 【0002】

【従来の技術】 導電性高分子は、その高い導電性により、アルミニウムコンデンサ、タンタルコンデンサなどの固体電解コンデンサの固体電解質などに用いられている。

【0003】 そのような用途における導電性高分子としては、ピロール、チオフェン、アニリンまたはそれらの誘導体を化学酸化重合または電解酸化重合することによって合成したものが用いられている。

【0004】 酸化重合を行う際のドーパントには、主に有機スルホン酸が用いられ、それらの中でも特に芳香族スルホン酸が多用されている。

【0005】 しかしながら、芳香族スルホン酸の出発材料であるアルキルベンゼンのアルキル鎖は、長鎖の場合、混合アルキルであって単一化合物として一定していないので、得られる導電性高分子の導電性がばらつく原因となる。例えば、ドデシルベンゼンスルホン酸（分子量 326）のように単一分子量であっても、構造異性体の存在が電気特性に影響する。また、長鎖アルキル基を有する長鎖型芳香族スルホン酸は、分子サイズが大きいので、ドーピングしづらく、結果として初期重合段階では十分な導電性が得られない。

【0006】 一方、短鎖型芳香族スルホン酸、例えばベンゼンスルホン酸（分子量 158）やトルエンスルホン酸（分子量 172）は、分子サイズが小さく、ドーピングしやすいので初期重合段階では良好な導電性が得られるものの、その小さい分子サイズのため、脱ドーピングが起こりやすく、特に高温・高湿条件下で放置した場合には、顕著な導電性の低下が認められる。

【0007】 上記のような状況から、初期重合段階で良好な導電性が得られ、しかも高温・高湿条件下で放置し

ても大きな導電性の低下が認められず、導電性のばらつきが少ない導電性高分子を構成することができるドーパントが求められている。

【0008】 そこで、上記のような要求に応えるべく、導電性高分子用ドーパントとして、特公平 6-82590 号公報にナフタレンスルホン酸を用いることが提案されている。しかしながら、上記ナフタレンスルホン酸をドーパントとする高分子は、導電性および耐熱性の点において十分に満足できるものとはいえなかった。

## 【0009】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、上記のような従来技術の問題点を解決し、導電性が優れ、しかも耐熱性が優れた導電性高分子を提供し、かつ、それを固体電解質として用いて高温・高湿条件下での信頼性の高い固体電解コンデンサを提供することを目的とする。

## 【0010】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上記課題を解決するため鋭意研究を重ねた結果、一つ以上のスルホン酸を含有するテトラヒドロナフタレンスルホン酸、または炭素数 1～18 のアルキル基を一つ以上含有し、かつ一つ以上のスルホン基を含有するアルキルテトラヒドロナフタレンスルホン酸をドーパントとして含む導電性高分子が、上記課題を解決できる特徴を有していることを見出した。

## 【0011】

【発明の実施の形態】 上記一つ以上のスルホン酸を含有するテトラヒドロナフタレンスルホン酸や炭素数 1～18 のアルキル基を一つ以上含有し、かつ一つ以上のスルホン酸を含有するアルキルテトラヒドロナフタレンスルホン酸の具体例としては、例えば、テトラヒドロナフタレンモノスルホン酸、テトラヒドロナフタレンジスルホン酸、ジイソプロピルテトラヒドロナフタレンモノスルホン酸、モノブチルテトラヒドロナフタレンジスルホン酸、ジニルテトラヒドロナフタレンモノスルホン酸などが挙げられるが、スルホン酸部分に関して、モノ体であるか、ジ体であるか、トリ体であるかは、それほどこだわりの必要はなく、テトラヒドロナフタレンスルホン酸またはアルキルテトラヒドロナフタレンスルホン酸の範疇に入っているものであればよく、例えば実施例で用いるようなモノスルホン酸を主体とし、ジスルホン酸とトリスルホン酸を少量含むものであってもよい。

【0012】 テトラヒドロナフタレン（テトラリン）は、ナフタレンが有する二つの芳香環のうちの一方が完全に水素化されたシクロアルキル環が、ベンゼン環に付加した構造を有しており、したがって、単環であるベンゼンや複員環であるナフタレンとは全く異なった化学的性質を有している。

【0013】 テトラヒドロナフタレンスルホン酸は、上記テトラヒドロナフタレンを濃硫酸と混合し、スルホン化した後、苛性ソーダなどのアルカリ剤で中和し、晶析

分離などの精製処理をすることによって合成することができる。

【0014】また、アルキルテトラヒドロナフタレンスルホン酸は、例えば、ブタノールとテトラヒドロナフタレンと濃硫酸や発煙硫酸などを混合し、アルキル化およびスルホン化した後、苛性ソーダなどのアルカリ剤で中和し、晶析分離などの精製処理をすることによって合成することができる。

【0015】本発明において、導電性高分子合成用モノマーとしては、例えば、ピロール、チオフェン、アニリンおよびそれらの誘導体から選ばれる少なくとも1種を用いることができる。

【0016】つぎに、本発明の導電性高分子の合成方法について説明する。

【0017】本発明の導電性高分子の合成にあたっては、まず、ピロール、チオフェン、アニリンおよびそれらの誘導体から選ばれる少なくとも1種の導電性高分子合成用モノマーを、(アルキル)テトラヒドロナフタレンスルホン酸をドーパントとして用いて、化学酸化重合または電解酸化重合を行う。

【0018】化学酸化重合の場合、上記(アルキル)テトラヒドロナフタレンスルホン酸を遷移金属塩、例えば第二鉄塩や第二銅塩とし、それらの金属塩と導電性高分子合成用モノマーとを、有機溶媒で特定濃度となるよう、それぞれ別途あらかじめ希釈しておき、溶液同士を混合して一定時間反応させた後、洗浄、乾燥して導電性高分子を合成することができる(ここで用いているスルホン酸塩は、その遷移金属成分が導電性高分子合成用モノマーの酸化重合剤として働き、残りのスルホン酸成分は高分子マトリックス中に含有され、いわゆるドーパントの役割を果たす)。上記重合に際して用いる有機溶媒としては、例えばメタノール、エタノール、n-プロパノール、n-ブタノールなどが挙げられ、洗浄の際にも上記溶媒のいずれかをいれればよい。

【0019】電解酸化重合の場合、上記(アルキル)テトラヒドロナフタレンスルホン酸またはその塩(ナトリウム、カリウム塩など)と、導電性高分子合成用モノマーとを、溶媒に溶解しておき、定電位または定電流条件下でモノマーの重合を進めて導電性高分子を合成する。この電解酸化重合に際して用いる溶媒としては、例えば、水、メタノール、エタノール、n-プロパノール、n-ブタノールなどが挙げられ、洗浄の際にも上記溶媒のいずれかをいれればよい。

【0020】このようにして合成された導電性高分子は、導電性が優れ、しかも耐熱性が優れており、したがって、コンデンサ、バッテリー、帯電防止シート、耐腐食塗料などの用途において有用である。

【0021】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明をより具体的に説明する。ただし、本発明はそれらの実施例に例示のも

ののみに限定されることはない。また、実施例に先立ち、実施例の導電性高分子のドーパントとなる一つ以上のスルホン酸を含有するテトラヒドロナフタレンスルホン酸や炭素数1~18のアルキル基を含有し、かつ一つ以上のスルホン酸含有するアルキルテトラヒドロナフタレンスルホン酸の合成を合成例1~3として示す。なお、以下において、溶液や分散液などの濃度を示す%は質量基準によるものである。

【0022】合成例1

温度80℃の条件下、攪拌しながら98%硫酸392gをテトラヒドロナフタレン580gに滴下した。上記硫酸の滴下後、反応液の温度を120℃に上げ、その温度を保ちながら4時間攪拌した。反応終了後、300gの蒸留水を加え、2層分離した下層部分のみを取り出し、蒸留による濃縮と水の添加を繰り返して、完全に未反応のテトラヒドロナフタレンを除去することにより、テトラヒドロナフタレンスルホン酸を得た。なお、このようにして得たテトラヒドロナフタレンスルホン酸は、モノスルホン酸が主体で、ジスルホン酸とトリスルホン酸を少量含んでいた。

【0023】合成例2

テトラヒドロナフタレン245gとメタノール110gとを混合した。水冷下、この混合液を攪拌しながら、その中に98%硫酸975gをゆっくり添加した。その後、30分間攪拌した。さらに、28%発煙硫酸124gをゆっくり添加した後、55℃の条件下、4時間攪拌を続け反応させた。得られた反応液に、n-ブタノール300gと蒸留水500gを添加した後、2層分離した上層部分を取り出した。取り出した上層部分にさらにもう一度蒸留水500gを添加し、2層分離した上層を取り出すことにより、反応液から硫酸分を除去した。得られた反応液を蒸留により濃縮し、水を添加する操作をさらに6回繰り返すことによって、反応液の溶媒をn-ブタノールから水に置換した。さらに、未反応のテトラヒドロナフタレンおよびメチルテトラヒドロナフタレンを取り除くため、石油エーテル500mlを添加し、充分に攪拌した後、静置した。2層分離した下層を取り出し、蒸留により濃縮し、水を添加する操作を繰り返して非水溶性成分を取り除くことにより、メチルテトラヒドロナフタレンスルホン酸を得た。なお、このようにして得たメチルテトラヒドロナフタレンスルホン酸は、モノスルホン酸が主体で、ジスルホン酸とトリスルホン酸を少量含んでいた。

【0024】合成例3

メタノールに代えてn-ブタノール263gを添加した以外は、全て合成例2と同様の操作を行い、ブチルテトラヒドロナフタレンスルホン酸水溶液を得た。そして、5mol/lの水酸化ナトリウム水溶液で中和することにより、ブチルテトラヒドロナフタレンスルホン酸ナトリウム水溶液を得た。なお、前記のようにして得たブチ

10

20

30

40

50

ルテトラヒドロナフタレンスルホン酸は、モノスルホン酸が主体で、ジスルホン酸とトリスルホン酸を少量含んでいた。

#### 【0025】実施例1

まず、上記合成例1で得たテトラヒドロナフタレンスルホン酸を水酸化第二鉄と反応させて、濃度50%のテトラヒドロナフタレンスルホン酸第二鉄塩水溶液を得た。なお、使用した水酸化第二鉄は次に示すように合成した。

【0026】室温の条件下、1000mlの蒸留水に  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  を108.6g (0.2mol) 溶解して調製した溶液を激しく攪拌しながら、その中に5mol/lの水酸化ナトリウム水溶液をゆっくりと添加してpH7に調整した後、遠心分離により上澄みを取り除いて水酸化第二鉄の沈殿を得た。余分の水溶性塩を取り除くため、4000mlの蒸留水に上記水酸化第二鉄の沈殿を分散させた後、遠心分離で上清を取り除く操作を2回繰り返した。得られた水酸化第二鉄の沈殿を500gのノルマルブタノールに分散させた。

【0027】これとは別に、上記合成例1で得たテトラヒドロナフタレンスルホン酸229gをあらかじめ500gのノルマルブタノールに溶解しておき、その溶液中に上記方法で調製した水酸化第二鉄の分散液を添加した。室温下、12時間かきまぜて反応させた後、蒸留して濃度50%のテトラヒドロナフタレンスルホン酸第二鉄塩のノルマルブタノール液を得た。

【0028】上記テトラヒドロナフタレンスルホン酸第二鉄塩を濃度が0.5mol/lになるようにn-ブタノールを添加して濃度調整した後、その溶液に3,4-エチレンジオキシチオフェンを濃度が0.5mol/lになるように添加し、充分にかき混ぜ、上記テトラヒドロナフタレンスルホン酸第二鉄塩を酸化剤として、3,4-エチレンジオキシチオフェンの化学酸化重合を開始させ、それを直ちに、3cm×5cmのセラミックプレート上に180μl滴下した。そして、そのセラミックプレート上で湿度55%、温度25℃で12時間重合した後、エタノール中に上記プレートをその上に形成された重合物膜と共に入れ、洗浄し、130℃で30分間乾燥した。乾燥後、上記プレートに1.5tの荷重をかけたまま5分間放置して、膜圧を均等にした後、その重合物であるポリエチレンジオキシチオフェンの電導度を4探針方式の電導度測定器（三菱化学社製のMCP-T6

00)により測定した。その結果を後記の表1に示す。

#### 【0029】実施例2

合成例1で得たテトラヒドロナフタレンスルホン酸に代えて、合成例2で得たメチルテトラヒドロナフタレンスルホン酸244gを用いた以外は、実施例1と同様に3,4-エチレンジオキシチオフェンの化学酸化重合を行い、得られたポリエチレンジオキシチオフェンについて電導度を測定した。その結果を後記の表1に示す。

#### 【0030】比較例1

合成例1で得たテトラヒドロナフタレンスルホン酸に代えて、p-トルエンスルホン酸186gを用いた以外は、実施例1と同様に3,4-エチレンジオキシチオフェンの化学酸化重合を行い、得られたポリエチレンジオキシチオフェンについて電導度を測定した。その結果を後記の表1に示す。

#### 【0031】比較例2

合成例1で得たテトラヒドロナフタレンスルホン酸に代えて、分岐型ドデシルベンゼンスルホン酸352gを用いた以外は、実施例1と同様に3,4-エチレンジオキシチオフェンの化学酸化重合を行い、得られたポリエチレンジオキシチオフェンについて電導度を測定した。その結果を後記の表1に示す。

#### 【0032】比較例3

合成例1で得たテトラヒドロナフタレンスルホン酸に代えて、ナフタレンスルホン酸225gを用いた以外は、実施例1と同様に3,4-エチレンジオキシチオフェンの化学酸化重合を行い、得られたポリエチレンジオキシチオフェンについて電導度を測定した。その結果を後記の表1に示す。

#### 【0033】比較例4

合成例1で得たテトラヒドロナフタレンスルホン酸に代えて、メチルナフタレンスルホン酸240gを用いた以外は、実施例1と同様に3,4-エチレンジオキシチオフェンの化学酸化重合を行い、得られたポリエチレンジオキシチオフェンについて電導度を測定した。その結果を後記の表1に示す。

【0034】上記実施例1～2および比較例1～4で得たポリエチレンジオキシチオフェンの電導度を表1にそのドーパントと共に示す。

#### 【0035】

#### 【表1】

	電導度 (S/cm)	ドーパント
実施例 1	130	テトラヒドロナフタレンスルホン酸
実施例 2	120	メチルテトラヒドロナフタレンスルホン酸
比較例 1	70	p-トルエンスルホン酸
比較例 2	30	分岐型ドデシルベンゼンスルホン酸
比較例 3	70	ナフタレンスルホン酸
比較例 4	80	メチルナフタレンスルホン酸

【0036】表1に示すように、実施例1～2のポリエチレンジオキシチオフエンは、比較例1～4のポリエチレンジオキシチオフエンに比べて、電導度が高く、導電性が優れていた。

【0037】すなわち、テトラヒドロナフタレンスルホン酸をドーパントとする実施例1のポリエチレンジオキシチオフエンおよびメチルテトラヒドロナフタレンスルホン酸をドーパントとする実施例2のポリエチレンジオキシチオフエンは、p-トルエンスルホン酸をドーパントとする比較例1のポリエチレンジオキシチオフエン、分岐型ドデシルベンゼンスルホン酸をドーパントとする比較例2のポリエチレンジオキシチオフエン、ナフタレンスルホン酸をドーパントとする比較例3のポリエチレンジオキシチオフエンおよびメチルナフタレンスルホン酸をドーパントとする比較例4のポリエチレンジオキシチオフエンより、高い電導度を有して、導電性が優\*

＊れていた。

【0038】つぎに、上記実施例1～2および比較例1～4のポリエチレンジオキシチオフエンについて高温貯蔵による電導度の低下率を調べた。その結果を表2に示す。その高温貯蔵試験の方法は次の通りである。

【0039】高温貯蔵試験：上記実施例1～2および比較例1～4のポリエチレンジオキシチオフエンのシートについて、前記のように電導度を測定した後、各シートを130℃の高温槽中に貯蔵し、経時的にシートを取り出して電導度を測定して、高温貯蔵による電導度の低下率を調べた。なお、電導度の低下率は、初期電導度値（すなわち、貯蔵前に測定した電導度値）から貯蔵後の電導度値を引いた時の差を初期電導度値で割り、パーセント（％）で示した。これを式で表すと次の通りである。

【0040】

初期電導度値－貯蔵後の電導度値

電導度の低下率（％）＝ $\frac{\text{初期電導度値}-\text{貯蔵後の電導度値}}{\text{初期電導度値}} \times 100$

初期電導度値

【0041】

※ ※【表2】

	電導度の低下率（％）	
	24時間貯蔵後	48時間貯蔵後
実施例 1	19	30
実施例 2	20	32
比較例 1	40	74
比較例 2	33	58
比較例 3	27	50
比較例 4	31	54

【0042】表2に示す結果から明らかなように、実施例1～2のポリエチレンジオキシチオフエンは、比較例

1～4のポリエチレンジオキシチオフエンに比べて、24時間貯蔵後、48時間貯蔵後とも、電導度の低下が少

なく、耐熱性が優れていた。

【0043】すなわち、テトラヒドロナフタレンスルホン酸をドーパントとする実施例1のポリエチレンジオキシチオフェンおよびメチルテトラヒドロナフタレンスルホン酸をドーパントとする実施例2のポリエチレンジオキシチオフェンは、p-トルエンスルホン酸をドーパントとする比較例1のポリエチレンジオキシチオフェン、分岐型ドデシルベンゼンスルホン酸をドーパントとする比較例2のポリエチレンジオキシチオフェン、ナフタレンスルホン酸をドーパントとする比較例3のポリエチレンジオキシチオフェンおよびメチルナフタレンスルホン酸をドーパントとする比較例4のポリエチレンジオキシチオフェンに比べて、高温貯蔵による電導度の低下が少なく、耐熱性が優れていた。

#### 【0044】実施例3

この実施例3では、電解酸化重合により導電性高分子を合成し、その評価をする。まず、電解酸化重合の陽極として用いる導電性高分子でコートしたセラミックプレートの作製を行った。すなわち、酸化剤としてp-トルエンスルホン酸第二鉄塩を水溶液状で用い、実施例1と同様の操作で化学酸化重合を行うことにより、ポリエチレンジオキシチオフェンでコートしたセラミックプレートを作製した。得られたセラミックプレート（すなわち、ポリエチレンジオキシチオフェンでコートしたセラミックプレート）を陽極とし、ステンレス鋼（SUS304）を陰極として以下に示すようにピロールの電解酸化重合を行った。

【0045】前記合成例3で得たブチルテトラヒドロナフタレンスルホン酸ナトリウム塩をあらかじめ濃度が0.04mol/lになるように純水で濃度調整した溶液に、ピロールを濃度が0.04mol/lになるよう\*

\*に添加した。そして、上記に示した電極を用い、1mA/cmの定電流を70分かけて電解酸化重合することにより、ブチルテトラヒドロナフタレンスルホン酸を取り込んだポリピロールを合成した。得られたポリピロールをエタノールにより十分に洗浄し、150℃で1時間乾燥した後、4探針方式の電導度測定器（三菱化学社製のMCP-T600）により表面抵抗を測定した。その結果を後記の表3に示す。

#### 【0046】比較例5

合成例3で得たブチルテトラヒドロナフタレンスルホン酸ナトリウム塩に代えて、p-トルエンスルホン酸ナトリウム塩を用いた以外は、実施例3と同様にピロールを電解酸化重合し、得られたポリピロールの表面抵抗を測定した。その結果を後記の表3に示す。

#### 【0047】比較例6

合成例3で得たブチルテトラヒドロナフタレンスルホン酸ナトリウム塩に代えて、分岐型ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム塩を用いた以外は、実施例3と同様にピロールを電解酸化重合し、得られたポリピロールの表面抵抗を測定した。その結果を後記の表3に示す。

#### 【0048】比較例7

合成例3で得たブチルテトラヒドロナフタレンスルホン酸ナトリウム塩に代えて、ブチルナフタレンスルホン酸ナトリウム塩を用いた以外は、実施例3と同様にピロールを電解酸化重合し、得られたポリピロールの表面抵抗を測定した。その結果を後記の表3に示す。

【0049】上記実施例3および比較例5～7で得たポリピロールの表面抵抗の測定結果を表3にそのドーパントと共に示す。

#### 【0050】

#### 【表3】

	表面抵抗 (Ω)	ドーパント
実施例3	5.0	ブチルテトラヒドロナフタレンスルホン酸
比較例5	7.0	p-トルエンスルホン酸
比較例6	6.5	分岐型ドデシルベンゼンスルホン酸
比較例7	11.5	ブチルナフタレンスルホン酸

【0051】表3に示すように、実施例3のポリピロールは、比較例5～7のポリピロールに比べて、表面抵抗が小さく、高い電導度を有することが明らかであった。すなわち、ブチルテトラヒドロナフタレンスルホン酸をドーパントとする実施例3のポリピロールは、p-トルエンスルホン酸をドーパントとする比較例5のポリピロール、分岐型ドデシルベンゼンスルホン酸をドーパントとする比較例6のポリピロールおよびブチルナフタレン

スルホン酸をドーパントとする比較例7のポリピロールに比べて、表面抵抗が小さく、導電性が優れていた。特に実施例3のポリピロールは、ブチルナフタレンスルホン酸をドーパントとする比較例7のポリピロールに比べて、表面抵抗が小さく、導電性が優れていた。

【0052】つぎに、上記実施例3および比較例5～7のポリピロールについて、上記のように表面抵抗を測定した後、前記実施例1のポリエチレンジオキシチオフェ

ンなどと同様に高温貯蔵試験を行い、高温貯蔵による表面抵抗の増加を調べた。その結果を表 4 に示す。 \* 【0053】 \* 【表 4】

	表面抵抗 ( $\Omega$ )	
	24 時間貯蔵後	48 時間貯蔵後
実施例 3	13	25
比較例 5	50	102
比較例 6	30	58
比較例 7	14	26

【0054】表 4 に示すように、実施例 3 のポリピロールは、比較例 5 ～ 6 のポリピロールに比べて、24 時間貯蔵後、48 時間貯蔵後とも、表面抵抗が小さく、耐熱性が優れていた。

【0055】すなわち、p-トルエンスルホン酸をドーパントとする比較例 5 のポリピロールと分岐型ドデシルベンゼンスルホン酸をドーパントとする比較例 6 のポリピロールは、前記表 3 に示すように、貯蔵前には、ブチルテトラヒドロナフタレンスルホン酸をドーパントとする実施例 3 のポリピロールに比べて、それほど表面抵抗が大きくなかったけれど、高温で貯蔵した場合には、実施例 3 のポリピロールに比べて、表面抵抗が大きく増加して、耐熱性が劣っていた。また、ブチルナフタレンスルホン酸をドーパントとする比較例 7 のポリピロールは、高温貯蔵による表面抵抗の増加はそれほど大きくなかったが、前記表 3 に示したように、貯蔵前の表面抵抗が実施例 3 のポリピロールに比べて大きく、実施例 3 のポリピロールのように、優れた導電性および優れた耐熱性を兼備することができなかった。

※

※ 【0056】実施例 4 ～ 5 および比較例 8 ～ 11

アルミニウム箔の表面をエッチング処理した後、化成処理を行い、誘電体皮膜を形成した陽極箔と陰極箔としてのアルミニウム箔とをセパレータを介して巻回してコンデンサ素子を作製した。そして、このコンデンサ素子のセパレータ部分に 3, 4-エチレンジオキシチオフエンを含浸させ、さらに実施例 1 ～ 2 および比較例 1 ～ 4 の過程で得られたそれぞれのスルホン酸第二鉄塩をそれぞれ別々に含浸させ、60℃で 2 時間加熱することによりポリエチレンジオキシチオフエンからなる固体電解質層を形成した。そして、それを外装材で外装して、固体電解コンデンサを得た。

【0057】このようにして作製した実施例 4 ～ 5 および比較例 8 ～ 11 の固体電解コンデンサの等価直列抵抗 (ESR) の測定した。その結果をドーパントの種類と共に表 5 に示す。

【0058】

【表 5】

	ESR	導電性高分子のドーパント
実施例 4	30 m $\Omega$ 以下	テトラヒドロナフタレンスルホン酸
実施例 5	30 m $\Omega$ 以下	メチルテトラヒドロナフタレンスルホン酸
比較例 8	> 30 m $\Omega$	p-トルエンスルホン酸
比較例 9	> 30 m $\Omega$	分岐型ドデシルベンゼンスルホン酸
比較例 10	> 30 m $\Omega$	ナフタレンスルホン酸
比較例 11	> 30 m $\Omega$	メチルナフタレンスルホン酸

【0059】表 5 に示すように、実施例 4 ～ 5 の固体電解コンデンサは、比較例 8 ～ 11 の固体電解コンデンサに比べて、ESR 値が小さかった。

【0060】すなわち、テトラヒドロナフタレンスルホン酸をドーパントとする導電性高分子を固体電解質として用いた実施例 4 の固体電解コンデンサおよびメチルテ



トラヒドロナフタレンスルホン酸をドーパントとする導電性高分子を固体電解質として用いた実施例 5 の固体電解コンデンサは、p-トルエンスルホン酸をドーパントとする導電性高分子を固体電解質として用いた比較例 8 の固体電解コンデンサ、分岐型ドデシルベンゼンスルホン酸をドーパントとする導電性高分子を固体電解質として用いた比較例 9 の固体電解コンデンサ、ナフタレンスルホン酸をドーパントとする導電性高分子を固体電解質として用いた比較例 10 の固体電解コンデンサおよびメチルナフタレンスルホン酸をドーパントとする導電性高\*10

\* 分子を固体電解質として用いた比較例 11 の固体電解コンデンサに比べて、ESR が小さく、高温・高湿条件下における特性の信頼性が高かった。

【0061】

【発明の効果】以上説明したように、本発明では、導電性が優れ、かつ耐熱性が優れた導電性高分子を提供することができ、また、その導電性高分子を固体電解質として用いて高温・高湿条件下における信頼性の高い固体電解コンデンサを提供することができた。

---

フロントページの続き

(72)発明者 都築 隆生  
大阪市大正区船町1丁目3番47号 テイカ  
株式会社内

Fターム(参考) 4J032 BA13 BD02 CG01  
4J043 QB02 RA08 SA05 UA121  
YB05 YB38 ZA44 ZB49